

L1 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2001 ACS
 AN 1982:618191 CAPLUS
 DN 97:218191
 TI Binders for powder coatings containing carboxylated urethane prepolymers
 and blocked isocyanate groups
 IN Farronato, Silvestro; Gazzera, Sergio
 PA Hoechst A.-G. , Fed. Rep. Ger.
 SO Eur. Pat. Appl., 22 pp.
 CODEN: EPXXDW
 DT Patent
 LA German
 IC C08G018-80; C09D003-72; B05D007-14; C08G018-58
 CC 42-10 (Coatings, Inks, and Related Products)
 FAN.CNT 3

| | PATENT NO. | KIND | DATE | APPLICATION NO. | DATE |
|------|---------------------------------------|------|----------|-----------------|--------------|
| PI | EP 56167 | A1 | 19820721 | EP 1981-110861 | 19811231 <-- |
| | EP 56167 | B1 | 19860226 | | |
| | R: AT, BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, NL | | | | |
| | ES 508489 | A1 | 19830701 | ES 1981-508489 | 19811231 |
| | AT 18243 | E | 19860315 | AT 1981-110861 | 19811231 |
| | AU 8279220 | A1 | 19820715 | AU 1982-79220 | 19820106 |
| | NO 8200033 | A | 19820709 | NO 1982-33 | 19820107 |
| | NO 163624 | B | 19900319 | | |
| | NO 163624 | C | 19900627 | | |
| | DK 8200033 | A | 19820709 | DK 1982-33 | 19820107 |
| | ZA 8200077 | A | 19821229 | ZA 1982-77 | 19820107 |
| | CA 1200345 | A1 | 19860204 | CA 1982-393700 | 19820107 |
| PRAI | IT 1981-19042 | | 19810108 | | |
| | EP 1981-110861 | | 19811231 | | |

AB The title coatings, which can be applied by conventional methods, also
 contain alcs. or their precursors. Thus, a mixt. of carboxylated satd.
 polyester (Alftalat VAN 9949/1, acid no. 80) 276, bisphenol
 A-epichlorohydrin copolymer [25068-38-6] (Beckopox VEP2354, epoxy equiv.
 .apprx.800) 264, carboxylated caprolactam-blocked urethane prepolymer
 (acid no. .apprx.30, NCO content 13.9%, m.p. 85-90.degree.) 60,
 polyacrylate flow modifier (Additol XL 490) 10, BaSO4 86, TiO2 300, and
 benzoin 4 parts was ground to particle size <100 .mu., electrostatically
 sprayed on degreased steel, and baked 30 min at 180.degree. to give a
 60-.mu. coating with gloss >90%, Erichsen indentation 8 mm, direct and
 reverse impact strength 160 in.-lb, and pencil hardness 2-3H.
 ST powder coating polyurethane; epoxy resin powder coating; caprolactam
 blocked isocyanate coating; isocyanate blocked powder coating
 IT Coating materials
 (powder, contg. blocked urethane prepolymers, carboxylated polyesters
 and epoxy resins)
 IT 2451-62-9 25068-38-6
 RL: USES (Uses)
 (powder coatings, contg. carboxylated polyesters and blocked urethane
 prepolymers)
 IT 83764-46-9 83764-47-0
 RL: USES (Uses)
 (powder coatings, contg. epoxy resins and carboxylated polyesters)

①



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

**0 056 167
A1**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑲ Anmeldenummer: 81110861.2

⑤ Int. Cl.³: **C 08 G 18/80, C 09 D 3/72,
B 05 D 7/14, C 08 G 18/58**

⑳ Anmeldetag: 31.12.81

③ Priorität: 08.01.81 IT 1904281

⑦ Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,
Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt/Main 80 (DE)**

④ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 21.07.82
Patentblatt 82/29

⑧ Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI NL
SE**

⑦ Erfinder: **Farronato, Silvestro, via Sturzo 39, Romano
d'Ezzelino (Vicenza) (IT)**
Erfinder: **Gazzea, Sergio, via Monte Cauriol 15, Bassano
del Grappa (Vicenza) (IT)**

⑤ **Feste polymere Bindemittel für wärmehärtende Pulverlacke auf der Basis von carboxylgruppenhaltigen Polyurethanpräpolymeren mit verkappten Isocyanatgruppen, diese Bindemittel enthaltende Pulverlacke und lackierte Metallgegenstände.**

⑦ Die Erfindung betrifft feste polymere Bindemittel für wärmehärtende Pulverlacke, die durch Kombination von carboxylgruppenhaltigen Polyurethan-Präpolymeren mit verkappten Isocyanatgruppen mit wenigstens einer homofunktionellen und/oder heterofunktionellen Verbindung, die entweder Hydroxylgruppen enthält oder diese durch Reaktion bilden kann, erhalten werden. Die Erfindung betrifft ferner Pulverlackmittel, die solche Bindemittel enthalten, und damit lackierte Metallgegenstände.

EP 0 056 167 A1

Feste polymere Bindemittel für wärmehärtende Pulverlacke auf der Basis von carboxylgruppenhaltigen Polyurethan-präpolymeren mit verkappten Isocyanatgruppen, diese Bindemittel enthaltende Pulverlacke und lackierte Metallgegenstände

Die Erfindung betrifft vor allem feste polymere Bindemittel, die zur Herstellung von wärmehärtenden Pulverlacken geeignet sind, erhalten durch Umsetzung von carboxylgruppenhaltigen Polyurethan-Präpolymeren mit verkappten Isocyanatgruppen mit wenigstens einer anderen Verbindung, die eine oder mehrere der folgenden funktionellen Gruppen enthält: Hydroxyl, Epoxyd, Carboxyl, Anhydrid, d.h. eine homofunktionelle oder heterofunktionelle Verbindung.

- 10 Im folgenden bezieht sich "homofunktionell" auf eine mit verkappten Polyisocyanaten reaktionsfähige Verbindung, die einen einzigen Typ funktioneller Gruppen aufweist, nämlich Hydroxyl oder Epoxid. "Heterofunktionell" bezieht sich dagegen auf eine mit verkappten Polyisocyanaten reaktions-
- 15 fähige Verbindung mit verschiedenen funktionellen Gruppen, die nebeneinander in dem Molekül vorhanden sind, wovon wenigstens eine Epoxyd und/oder Hydroxyl ist neben z.B. Carboxyl und/oder Anhydrid. Geeignet sind z.B. Verbindungen mit Epoxyd und Hydroxyl, Carboxyl und Hydroxyl, Hydroxyl
- 20 einerseits und Carboxyl und/oder Anhydrid usw.. Die vorliegende Erfindung betrifft ferner wärmehärtende Pulverlacke, deren Bindemittel aus einem oder mehreren festen polymeren erfindungsgemäßen Bindemitteln besteht.
- 25 Pulverlacke wurden bekanntlich um die sechziger Jahre in den Vereinigten Staaten von Amerika entwickelt und hauptsächlich zur inneren Beschichtung von Röhren mit einer Lackschichtdicke bis zu 300 µm verwendet. Der entscheidende Anstoß zu ihrer Entwicklung und Verwendung kam jedoch
- 30 aus Europa, wo im Jahre 1966 in der Bundesrepublik Deutschland die erste Anlage zur elektrostatischen Aufbringung von Pulverlacken in Betrieb gesetzt wurde.

- Ökonomische und ökologische Faktoren, wie Energie- und Personalsparnis, Verminderung der Verluste und der Umweltverunreinigung spornten die Forscher dazu an, immer neue Anwendungsgebiete für diese Lacke zu finden, ihre
- 5 Eigenschaften zu verbessern und ihre Nachteile zu vermindern. Zur Zeit werden Pulverlacke zur inneren Beschichtung von Rohrleitungen zur Beförderung von Erdölprodukten und anderen flüssigen oder gasförmigen Produkten, die gewöhnlich unter dem englischen Ausdruck
- 10 "pipelines" bekannt sind, zur Lackierung des Karosseriekörpers von Autos nach dem "Revers"-Verfahren, als Lacküberzug für Metallverschlüsse, Metallmöbel, Fahrräder, Nähmaschinen und andere Metallgegenstände verwendet. Pulverlacke sind zur Herstellung von isolierten elek-
- 15 trischen Drähten und zur Lackierung von elektrischen Haushaltsgeräten vorgeschlagen worden. Sie haben jedoch auf diesem Gebiet noch keine befriedigenden Resultate gebracht.
- 20 Die Vorteile, die die Pulverlacke bieten, sind verschiedener Natur: ökonomische, sicherheitsgewährende, umweltschützende und technische. Im einzelnen kann folgendes angeführt werden:
- 25 Bei der Handaufbringung bedarf es keines Fachpersonals und dieselbe kann auch automatisiert werden. Der Energieaufwand ist bei der Pulverlackierung geringer als bei flüssiger Lackierung, da die Pulverlacke weder organische Lösemittel noch Wasser enthalten, die beim Einbrennen verdampft werden müssen. Dank der Abwesenheit von
- 30 entflammaren Lösungsmitteln sind die Versicherungskosten für Anlagen, in denen Pulverlacke verwendet werden, bedeutend niedriger als für solche, wo man gelöste Lacke benützt. Auch die Verunreinigung der Umwelt ist
- 35 praktisch null, da nur sehr geringe Mengen von Pulver in die Atmosphäre gelangen können, wenn ein adäquates System zur Abscheidung und Rückgewinnung des Pulvermaterials vorhanden ist. Die Arbeitsbedingungen sind gesünder, da weder Lösungsmitteldämpfe noch übler Geruch

auftreten.

Darüberhinaus entfallen die Antrocknungszeiten der Lack-
schichten. Der lackierte Gegenstand wird direkt zum Ein-
5 brennofen befördert, was eine Verkürzung des Lackierungs-
vorgangs zur Folge hat. Weil kein Lösungsmittel verdampft
werden muß und infolgedessen keine Mängel durch Verdamp-
fung des Lösungsmittels entstehen, ist es möglich, mit nur
einer Beschichtung auch bei beträchtlicher Dicke einen
10 gleichmäßigen Anstrichfilm zu erhalten. Man erzielt
darüberhinaus eine bessere Beschichtung von Unregelmäßig-
keiten auf der Oberfläche, sowie der Ecken und Kanten.
Ferner ist die Porosität des Pulverlackfilms viel ge-
ringer, was zu einer Verbesserung der chemischen und
15 mechanischen Beständigkeit führt.

Andere dem Pulverlack eigene Eigenschaften sind durch die
Tatsache gegeben, daß das Produkt zum Gebrauch fertig
ist, ohne daß der Verbraucher die Viskosität kontrollie-
20 ren oder korrigieren muß und auch dadurch, daß etwaige
Mängel in der Lackierung leicht vor dem Einbrennen im
Ofen behoben werden können.

Pulverlacke haben gegenüber den herkömmlichen wärmehär-
25 tenden Lacken auf Lösungsmittelbasis nur wenige Nachtei-
le. Diese sind: der Übergang auf eine andere Farbe ist in
Anlagen mit nur einer Kabine sehr viel arbeitsaufwendig-
er; man kann keine Farbe durch Mischen von zwei oder
mehr Lacken herstellen, man kann keine kastenartigen Teil-
30 le lackieren.

Aus der DD-PS 55 820 sind wärmehärtende Pulverlacke zur
Aufbringung nach dem Staubfließverfahren (Wirbelsinter-
verfahren), durch elektrostatisches Spritzen oder Besprü-
35 hen und nachfolgende Härtung des Lackfilms durch Erhitzen
bekannt. Die Lacke werden nach diesem deutschen Patent
durch pulverförmige Mischungen aus hydroxylgruppenhaltigen

Polyestern und mit Phenol verkappten Polyisocyanaten hergestellt. Die Anwendung von Phenol zur Verkappung der Isocyanatgruppen bringt bekanntlich schwere Nachteile für das Arbeitsmilieu mit sich. Ferner ist die Reaktivität dieser Produkte nicht immer hinreichend, nicht einmal in Gegenwart von Katalysatoren, so daß es zur Bildung von Blasen im Lackfilm und zu anderen Verlaufsstörungen kommen kann, die die Bildung einer guten Lackoberfläche beeinträchtigen.

10

Aus der DE-OS 20 47 718 sind urethangruppen- und carbon-säureestergruppenhaltige Lackbindemittel, vor allem für Pulverlacke bekannt, die außer mit Isocyanaten reaktionsfähigen aktiven Wasserstoffatomen auch mit ϵ -Caprolactam verkappte Isocyanatgruppen enthalten und die durch Erhitzen auf Temperaturen oberhalb etwa 140°C, vorzugsweise 170°C bis 210°C vernetzen können. Die nach dieser DE-OS erhaltenen Bindemittel unterscheiden sich unabhängig vom Auftragsverfahren von den vorher bekannten durch einen besseren Verlauf. Im Fall der Pulverlacke schreibt man den oben erwähnten Bindemitteln gegenüber den mit Phenol verkappten Isocyanaten (siehe DD-PS 55 820) den weiteren Vorteil zu, daß sie keine Phenole abspalten und somit nicht zu einer Umweltbelastung, nicht zuletzt auch am Arbeitsplatz führen.

Trotzdem benötigen auch die aus der DE-OS bekannten Bindemittel, da sie durch Umsetzung von ausschließlich freie Hydroxylgruppen enthaltenden Polymeren mit verkappten Polyisocyanaten gewonnen werden, eine beachtliche Menge von verkappten Polyisocyanaten und setzen damit eine beachtliche Menge von ϵ -Caprolactam oder anderen Verkappungsmitteln während des Einbrennvorganges frei. Außerdem ist die chemische Beständigkeit unbefriedigend. Das ist auf die geringe Vernetzungsdichte des gehärteten Lackfilms zurückzuführen, da die Vernetzung beim Einbrennvorgang nur zwischen Isocyanat- und Hydroxylgruppen

erfolgt und man somit eine nicht ausreichend dichte Vernetzung erzielt, was zu einer begrenzten chemischen Beständigkeit führt.

- 5 Aus der DE-OS 2 708 611 ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Präpolymeren bekannt, die Carboxylgruppen und verkappte Isocyanatgruppen enthalten. In dieser Anmeldung wird auch die Verwendung dieser Präpolymeren zur Herstellung von polymeren Bindemitteln für wärmehärtende
10 Lacke, die entweder in wäßrigen Lösungen, wäßrigen Dispersionen, in nicht-wäßrigen Lösungen oder ohne Lösungsmittel (natürlich nur im Falle, daß das Bindemittel selbst flüssig ist) oder letzten Endes in Pulverform angewendet werden können, beschrieben. Allerdings geben die dieser
15 DE-OS gemäß hergestellten Bindemittel in Wirklichkeit keine Pulverlacke mit befriedigender Qualität, da, weil sie vor allem als wasserlösliche Produkte vorgesehen sind, die Carboxylgruppen der Polyurethan-Präpolymeren den Epoxygruppen gegenüber überwiegen und deshalb die nach dem
20 Einbrennen frei bleibenden Carboxylgruppen leicht durch Chemikalien anfällig sind.

- Es ist deshalb Aufgabe der vorliegenden Erfindung, feste polymere Bindemittel für Pulverlacke zu schaffen, die
25 nicht die genannten Nachteile der bekannten Bindemittel aufweisen und die es erlauben, wärmehärtende Pulverlacke herzustellen, die leicht mit den herkömmlichen Techniken, z.B. nach dem Staubfließverfahren oder mittels Verspritzen in einem elektrischen Feld (elektrostatisches
30 Pulversprühverfahren = EPS-Verfahren) aufgetragen werden können und fehlerfreie, glatte, glänzende Überzüge mit ausgezeichneter Haftung, besten mechanischen Eigenschaften, beachtlicher chemischer Beständigkeit und Wetterbeständigkeit ergeben.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Anmeldung ist es, wärmehärtende Pulverlacke zu schaffen, die außer daß sie zur Lackierung von Metallgegenständen allgemein verwendet werden können, vor allem zur Lackierung von elektrischen Haushaltsgeräten, Metalldrähten, insbesondere von elektrischen Leitungsdrähten geeignet sind.

Diese und andere Aufgaben der vorliegenden Erfindung werden aus der Beschreibung und den folgenden Beispielen klar ersichtlich.

Die erfindungsgemäßen festen polymeren Bindemittel werden erhalten durch Kombination von A) einem carboxylgruppenhaltigen Polyurethan-Präpolymeren, das aus Polyisocyanaten, Hydroxycarbonsäuren und Verkappungsmitteln aufgebaut ist, 1 - 40, vorzugsweise 7 - 20 Gew.-% verkappte Isocyanatgruppen enthält und eine Säurezahl (SZ) von 1 - 200, vorzugsweise von 5 - 80 hat, mit B) wenigstens einer homo- und/oder heterofunktionellen Verbindung, die entweder Hydroxylgruppen enthält oder diese durch Reaktion, z.B. von Carboxyl- mit Epoxydgruppen bilden kann, wobei die Verbindung B) in einer solchen Menge zugegen ist, daß sich unter Einbrennbedingungen vernetzte Produkte bilden. Mit anderen Worten ist die Umsetzung der 3 Komponenten zum Präpolymeren so durchgeführt worden, daß die nicht verkappten Isocyanatgruppen im wesentlichen, z.B. bis auf einen Restgehalt von nicht mehr als 0,5 Gew.-% freies NCO, durch Hydroxylgruppen kompensiert werden. Die verkappten Isocyanatgruppen werden dann unter Einbrennbedingungen mit verbliebenen freien oder unter den Einbrennbedingungen aus z.B. Carboxyl- und Epoxydgruppen gebildeten Hydroxylgruppen umgesetzt.

Insbesondere können diese Bindemittel durch folgende Kombinationen erhalten werden:
Präpolymeres + epoxygruppenhaltige Verbindungen
Präpolymeres + epoxygruppenhaltige Verbindungen + hydroxylgruppenhaltige Verbindungen

Präpolymeres + epoxygruppenhaltige Verbindungen + carb-
oxylgruppenhaltige Verbindungen

Präpolymeres + epoxygruppenhaltige Verbindungen + hydr-
oxylgruppenhaltige Verbindungen + carboxylgruppenhaltige

5 Verbindungen

Präpolymeres + epoxygruppenhaltige Verbindungen + hydr-
oxylgruppenhaltige Verbindungen + anhydridgruppenhaltige
Verbindungen

10 Präpolymeres + hydroxylgruppenhaltige Verbindungen +
carboxylgruppenhaltige Verbindungen + anhydridgruppen-
haltige Verbindungen

Präpolymeres + hydroxylgruppenhaltige Verbindungen + an-
hydridgruppenhaltige Verbindungen

15 Präpolymeres + epoxy- und hydroxylgruppenhaltige Verbin-
dungen

Präpolymeres + epoxygruppenhaltige Verbindungen + anhy-
drid- und carboxylgruppenhaltige Verbindungen

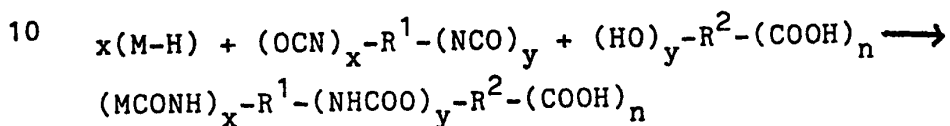
Präpolymeres + hydroxyl- und carboxylgruppenhaltige Ver-
bindungen und im allgemeinen Präpolymeres + homofunktio-

20 nelle Verbindung + heterofunktionelle Verbindung

Bevorzugt werden die Präpolymeren mit homo- und/oder
heterofunktionellen Verbindungen umgesetzt, die Gruppen
enthalten, die ohne Bildung von flüchtigen Verbindungen
25 mit Carboxylgruppen reagieren können.

Der Ausdruck "Präpolymeres" steht in dieser Beschreibung
für ein carboxylgruppenhaltiges Polyurethan-Präpolymeres
mit verkappten Isocyanatgruppen. Die Zusammensetzung dieses
30 Präpolymeren wird im folgenden näher erläutert werden.

Die Präpolymeren, die zur Herstellung der erfindungsgemä-
ßen festen polymeren Bindemittel geeignet sind, werden z.B.
nach dem in der DE-OS 2 708 611 beschriebenen Verfahren
erhalten, indem man ein Isocyanat, das in seinem Molekül
5 mindestens zwei freie Isocyanatgruppen aufweist, mit
einer Hydroxycarbonsäure und einem Verkappungsmittel, d.i.
einer weiteren, aktiven Wasserstoff enthaltenden und zur
Umsetzung mit einer Isocyanatgruppe befähigten Verbindung
umsetzt nach dem Schema



wobei M-H eine Verbindung ist, die ein aktives, zur
15 Reaktion mit einem Isocyanat befähigtes Wasserstoffatom
enthält, R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene aliphati-
sche, cycloaliphatische oder aromatische Reste sind und x,
y und n gleiche oder verschiedene ganze Zahlen von 1 bis
15, vorzugsweise 1 bis 10 sind, deren Summe höchstens 30,
20 vorzugsweise höchstens 15 beträgt. Diese Umsetzung soll
in der Weise erfolgen, daß sich aus dem Polyisocyanat
und der Hydroxycarbonsäure praktisch hydroxylgruppenfreie,
wenigstens oligomere Produkte bilden.

25 Als Ausgangsprodukte für die Polyurethan-Präpolymeren kann
man übliche Polyisocyanate verwenden, wie 2,4- oder 2,6-
Toluylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Diphenylmethan-
4,4'-diisocyanat, Triphenylmethyl-4,4',4"-triisocyanat,
Triphenylmethantriisocyanat Polyphenyl-polymethyl-isocyanat,
30 Isophorondiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, 2,2,4(2,4,4)-
Trimethylhexamethylendiisocyanat, Methylcyclohexyldiisocya-
nat, Dicyclohexylmethyldiisocyanat, Diäthylfumarhexyliso-
cyanat, Bis-(3-Methyl-4-isocyanatocyclo-hexyl-)methan,
2,2-Bis-(4-isocyanatocyclohexyl-)propan, den Methylester des
35 Lysindiisocyanats, das Biuret des Hexamethylendiisocyanats,
Diisocyanate dimerer Säuren, 1-Methyl-benzol-2,4,5-triiso-
cyanat, Biphenyl-2,4,4'-triisocyanat, das Triisocyanat aus 3
Mol Hexamethylendiisocyanat und 1 Mol Wasser mit 16 % NCO-
Gehalt und weitere wenigstens zwei NCO-Gruppen pro Molekül
enthaltende Verbindungen.

Als Hydroxycarbonsäuren verwendet man Verbindungen, die mindestens eine -OH und eine -COOH-Gruppe pro Molekül enthalten, wie Glykolsäure, Salizylsäure, Weinsäure, p-Hydroxybenzoesäure, Dimethylolpropionsäure, Äpfelsäure, Rizinolsäure, Phenylglykolsäure, 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-Pentansäure und andere.

Als Verkappungsmittel M-H kann man z.B. Verbindungen verwenden, die ein aktives Wasserstoffatom enthalten, wie Phenol, 2,4-Diisobutylphenol, Brenzcatechin, Kresol, Isooctylphenol, p-tert.-Butylphenol, Phenylphenol oder Verbindungen mit einer $>\text{NOH}$ -Gruppe wie Methyläthylketoxim, Benzophenonoxim, Azetonoxim, das Oxim des Brenztraubenaldehyds oder cyclische Verbindungen mit einer -CO-NH-Gruppe wie α -Pyrrolidon, Piperidon-2, ϵ -Caprolactam, Äthylmalonat, Acetessigsäureäthylester, 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, Diphenylamin, Acylmercaptane, aliphatische Mercaptane, 4-Hydroxydibenzyl, 6-Hydroxytetrahydronaphtalin, einwertige Alkohole mit 1 bis 6 C-Atomen wie Methanol, Äthanol, n- und iso-Propanol, die verschiedenen Butanole, Pentanole und Hexanole, tertiäre Monoalkoholamine wie Dimethyläthanolamin, Diäthyläthanolamin, Dimethylisopropanolamin, 3-Dimethylaminopropanol, 1-Diäthylaminobutanol-2, Diisopropyläthanolamin, Äthyloxyäthylanilin, N,N-Dimethyl-meta-aminophenol, N,N-Diäthyl-meta-aminophenol, 1,3-Bis-(dimethylamino)-2-propanol, 4,4-Bis-(dimethylamino)benzhydrol, Aziridinäthanol, N- β -Hydroxyäthylmorpholin, N- β -Hydroxyäthylpyrrolidin, 3-Hydroxy-N-methylpiperidin, 4-Hydroxy-N-methylpiperidin, N-Hydroxypiperidin und andere mehr.

Die gleichzeitige Anwesenheit zweier verschieden-funktionaler Gruppen im Molekül der Präpolymeren, d.h. der Carboxylgruppen und der verkappten Isocyanatgruppen, verleiht diesen Präpolymeren eine vorzügliche Anpassungsfähigkeit an die jeweiligen technischen Gegebenheiten, da beide funktionelle Gruppen an der Vernetzungsreaktion beteiligt sind und zu Polymeren mit stark ausgeprägter dreidimensionaler Struktur mit größerer Vernetzungsdichte führen.

Erfindungsgemäß können die zur Herstellung von Pulver-
lacken geeigneten polymeren Bindemittel auf der Basis
der Präpolymeren hergestellt werden, indem man als Partner
der Vernetzungsreaktion z.B. folgende Verbindungen ver-
wendet:

- 5
- A) Gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder cyclo-
aliphatische, aromatische oder heterocyclische Epoxy-
verbindungen. Bevorzugte Epoxyverbindungen sind:
- 10 1) Poly-(Epoxyalkyl)-Äther aliphatischer oder cycloali-
phatischer Polyhydroxyverbindungen, wie des Trimethy-
loläthans, Trimethylolpropan, Tris(hydroxyäthyl)-iso-
cyanurats, Glyzerins, Pentaerythrits.
- 15 2) Umsetzungsprodukte von Epihalogenhydrinen, wie Epi-
chlorhydrin mit monomeren mehrwertigen Phenolen wie
2,2-Bis(4-Hydroxyphenyl)-propan, 1,1-Bis(4-Hydroxy-
phenyl)-äthan, Bis(4-Hydroxyphenyl)-methan, 4,4'-Di-
hydroxydiphenylsulfon, Hydrochinon, Resorcin, Dihydro-
xydiphenyl, Dihydroxynaphthalin, ferner das Trisglycidyl-
20 isocyanurat.
- 3) Glycidyläther von mehrwertigen phenolischen Verbin-
dungen wie Novolaken und Resolen, gewonnen aus der
Kondensation des Phenols und/oder der Kresole mit
Formaldehyd.
- 25 4) Polyglycidylester von Polycarbonsäuren wie Diglyci-
dylester der Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthal-
säure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure
oder aus Polyestern abgeleitete Polyglycidylester
oder auch Verbindungen mit freien Carbonsäuregruppen.
- 30 5) Feste Acrylharze mit Glycidylgruppen.
- B) Verbindungen mit mehr als einer freien Hydroxylgruppe,
wie gesättigte oder ungesättigte Polyester, Polyäther,
hydroxylierte Alkyd- und Acrylharze, Pentaerythrit,
35 Trimethyloläthan bzw. -propan, Glycerin, Lactone,
Polylactone.
- C) Carboxylverbindungen mit mehr als einer freien Carb-
oxylgruppe, wie gesättigte oder ungesättigte Polyester,
Alkydharze, Acrylharze und Anhydride.

Die erfindungsgemäßen festen polymeren Bindemittel sind besser als die bekannten binären Bindemittel, sowohl vom chemischen als vom mechanischen Standpunkt aus gesehen, gerade wegen der kettenbildenden Reaktion zwischen den
5 zwei oder mehreren Komponenten, aus denen das erfindungsgemäße feste polymere Bindemittel gebildet wird.

Die mit den erfindungsgemäßen festen Bindemitteln erhaltenen Lacke können außer Farbstoffen oder Pigmenten auch
10 einen oder mehrere der üblichen zur Herstellung von Pulverlacken verwendeten Zusätze enthalten, wie Füllstoffe, Verlaufmittel, Oxydationshemmer usw.. Um die Einbrennzeit und die Einbrenntemperaturen zu vermindern, kann man Beschleuniger und Katalysatoren einsetzen, wie Zinknaphthenat
15 und -octoat, Zinnoctoat, Dibutylzinndilaurat, Lithiumbenzoat und -hydroxyd, Zinn- und Zinkchlorid, Titan-, Vanadin- und Zirkon-alkoholate, Metallsalze von organischen Carbon-säuren, quaternäre Ammonium- und Phosphoniumsalze, Salze der Phosphorsäure, Amine und Amidine, substituierte und nicht
20 substituierte Harnstoffe und Polyharnstoffe, Pyrazolone, Pyrimidine, Imidazol und dessen Derivate. Weitere Zusätze sind z.B. aromatische Diketone wie Benzoin, die punktuelle Zersetzungen unterbinden und damit die Porenbildung herabdrücken. Diese werden im allgemeinen in Mengen von
25 0,1 - 3, vorzugsweise von 0,2 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel, eingesetzt.

Die mit den erfindungsgemäßen festen polymeren Bindemitteln hergestellten Pulverlacke können mit den üblichen
30 Mischapparaten erzeugt werden, wie Extruder, Doppel-Z-Mischer und ähnliche, indem man zusammen mit den oben genannten polymeren Präpolymeren zusätzliche Vernetzer und eventuell die üblichen in der Lackindustrie verwendeten Zusätze, wie Pigmente, Verlaufmittel, Thixotropiermittel,
35 tel, Füllstoffe und Katalysatoren (siehe oben) einsetzt.

Die mit den erfindungsgemäßen festen polymeren Bindemitteln erhaltenen Pulverlacke können leicht auf die übliche Weise, wie nach dem Staubfließverfahren oder nach dem elektrostatischen Pulversprühverfahren, und darauf folgen-

5 des Einbrennen der Lackschicht bei Temperaturen über 100°C, vorzugsweise 140 - 220°C, appliziert werden, wobei man eine Lackschicht mit ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften sowie sehr guter chemischer Beständigkeit und Wetterbeständigkeit erhält. Auch wenn eines oder

10 mehrere Produkte, welche in dem erfindungsgemäßen Bindemittel enthalten sind, nicht in fester Form vorhanden sind, ist es wichtig, daß die wärmehärtenden Pulverlacke nach der Homogenisierung, der Zermahlung und der Siebung pulverig sind und nicht während der Aufbewahrung zu-

15 sammenbacken und zusammenballen. Die erfindungsgemäßen Pulverlacke entsprechen vollkommen diesen Anforderungen.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Unter "Teile" sind jeweils "Gewichtsteile" zu verstehen. Die

20 Schlagfestigkeit wurde jeweils nach ASTM D 2794 in inch x pound gemessen. Der Auftrag erfolgt in allen Beispielen auf ein entfettetes Stahlblech nach UNICHIM, d.h. einer italienischen Norm für die Prüfung von Farben. Der Glanz wird stets nach Gardner in % mit einem Einfallswinkel von

25 60° gemessen.

Beispiele

1) 276 Teile eines carboxylgruppenhaltigen gesättigten Polyesterharzes aus zwei- und dreiwertigen Alkoholen und mehr-

30 basischen aromatischen und aliphatischen Carbonsäuren (ALFTALAT VAN 9949/1 der Hoechst Sara S.p.A.) mit einer SZ von etwa 80, 264 Teile Beckopox VEP 2354, d.i. ein Epoxydharz aus Epichlorhydrin und Bisphenol A, mit einem

35 Epoxy-Äquivalent von ungefähr 800, 60 Teile eines carboxylgruppenhaltigen Polyurethan-Präpolymeren mit Isocyanatgruppen, die mit ϵ -Caprolactam verkappt sind, auf Basis eines aliphatischen Polyisocyanats, mit einer SZ von etwa 30, etwa 13,9 % NCO und einem Schmelzpunkt von

etwa 85 - 90°C (Indurente 4426 der Hoechst Sara S.p.A.),
10 Teile eines silikonfreien Verlaufmittels auf Polyacry-
latbasis (Additol XL 490, 100 % , der Hoechst AG), 4 Teile
Benzoin, 86 Teile Permanentweiß (Bariumsulfat) und 300
5 Teile TiO_2 -R-85, ein Rutil-Titandioxydpigment der Firma
TDF-TIOFINE-BV, Holland, werden sehr gut miteinander
vermischt und dann in einem Extruder bei 90 - 100°C homo-
genisiert. Nach dem Erkalten wird der Strang in einer
Mühle zermahlen und zusätzlich gesiebt, so daß man Pulver
10 lacke mit einer unter 100 μm liegenden Korngrösse erhält.

Das so erhaltene Produkt wird mit einer elektrostatischen
Pistole bei 10 - 90 KV auf ein entfettetes Stahlblech auf-
getragen und bei 180°C für 30 Minuten eingebrannt. Man
15 erhält eine etwa 60 μm dicke Lackschicht mit einem Glanz
über 90 %, mit ausgezeichnetem Verlauf, einer Elastizität
von 8 mm bei der Erichsen-Tiefung, direkter und indirekter
Schlagfestigkeit 160, mit guter Lösungsmittelbeständigkeit
und mit der Bleistifthärte 2-3H.

20

2) 466 Teile eines hydroxylgruppenhaltigen gesättigten Poly-
esterharzes aus zwei- und dreiwertigen Alkoholen und mehrba-
sischen aromatischen und aliphatischen Carbonsäuren (ALF-
TALAT VAN 9939/1 der Hoechst Sara S.p.A.) mit einer OH-
25 Zahl von 40 - 60, 124 Teile des im Beispiel 1 genannten
Polyurethans, 10 Teile PT 810, d.i. ein Trisglycidylisocy-
anurat der CIBA GEIGY, Basel (CH), 10 Teile des im Beispiel
1 verwendeten Verlaufmittels, 4 Teile Benzoin, 86 Teile
Permanentweiss und 300 Teile TiO_2 -R-85 werden auf die
30 gleiche Art wie in Beispiel 1 beschrieben, verarbeitet.
Das so erhaltene Material zeigt nach Auftragen nach dem
Wirbelsinterverfahren auf ein entfettetes Stahlblech und
nach 20 Minuten Einbrennen bei 190°C hervorragende chemi-
sche und mechanische Eigenschaften.

- 3) 500 Teile eines carboxylgruppenhaltigen gesättigten Polyesterharzes aus zwei- und dreiwertigen Alkoholen und mehrbasischen aromatischen und aliphatischen Carbonsäuren (ALFTALAT 0131 der Hoechst Sara S.p.A.) mit einer SZ von
5 etwa 35 und noch einem geringem Anteil an freien Hydroxylgruppen sowie einem FP von 75 bis 80°C, ~~80 Teile des im Beispiel 1 genannten Härters~~, 42 Teile PT 810 (siehe Beispiel 2), 10 Teile des im Beispiel 1 genannten Verlaufmittels, 5 Teile Benzoin, 85 Teile Permanentweiss und
10 300 Teile TiO_2 -R-85 werden wie in Beispiel 1 beschrieben verarbeitet. Das so erhaltene Material ergibt nach Auftragen mit einer elektrostatischen Pistole auf ein entfettetes Stahlblech und nach 30 Minuten Einbrennen bei 180°C einen Lackfilm von hervorragenden chemischen
15 und mechanischen Eigenschaften.
- 4) 458 Teile eines Polyesterharzes mit freien Carboxyl- und Hydroxylgruppen, hergestellt durch Umsetzung von
20 aromatischen und aliphatischen mehrbasischen Carbonsäuren (ALFTALAT VAN 0498 der Hoechst Sara S.p.A.) mit SZ von etwa 15, OH-Zahl von ungefähr 50 und FP 83-85°C, 21 Teile PT 810 (siehe Beispiel 2), ~~121 Teile des in Beispiel 1 verwendeten Polyurethans~~, 10 Teile des im Beispiel 1 verwendeten Verlaufmittels, 85 Teile Permanentweiss und 300
25 Teile TiO_2 -R-85 werden wie in Beispiel 1 beschrieben verarbeitet. Das so erhaltene Material ergibt nach Auftragen mit einer elektrostatischen Pistole auf ein entfettetes Stahlblech und nach 30 Minuten Einbrennen bei 180°C einen
30 glatten und glänzenden Lackfilm von 40 µm Dicke mit hervorragender Haftung auf dem Metall und mit einer Elastizität von 10 mm bei der Erichsen-Tiefung.
- 5) 270 Teile des im Beispiel 1 genannten Carboxylgruppen
35 enthaltenden gesättigten Polyesterharzes, 270 Teile des im Beispiel 1 genannten Epoxydharzes, ~~40 Teile eines carboxylgruppenhaltigen Polyurethan-Präpolymeren~~ mit Isocyanatgruppen, die mit ε-Caprolactam verkappt sind.

- auf Basis eines aliphatischen Polyisocyanats (~~Indurente~~
~~0546~~ der Hoechst Sara S.p.A.) mit SZ von etwa 10, ungefähr
15 % NCO und FP von ungefähr 75 bis 85°C, 56 Teile
eines gesättigten Polyesterharzes mit freien Hydroxylgrup-
5 pen, erhalten aus zwei- und dreiwertigen Alkoholen und
aromatischen mehrbasischen Carbonsäuren (ALFTALAT 0592 der
Hoechst Sara S.p.A.) mit SZ von etwa 3 und OH-Zahl von etwa
50, 4 Teile eines silikonfreien Verlaufmittels auf Poly-
acrylatbasis (Additol VXL 5919 der Vianova Kunstharz AG,
10 Graz, Österreich), 5 Teile Benzoin und 355 Teile TiO₂-R-85
werden wie in Beispiel 1 beschrieben verarbeitet. Das so
erhaltene Material ergibt nach Auftragen mit einer elektro-
statischen Pistole bei 10 - 90 KV auf ein entfettetes
Stahlblech und nach 20 Minuten Einbrennen bei 180°C einen
15 Lackfilm von etwa 30 µm mit einem Glanz von über 90 %, mit
ausgezeichnetem Verlauf, einer Elastizität von 9,5 mm bei
der Erichsen-Tiefung, direkter und indirekter Schlagfestig-
keit über 160, mit guter Lösungsmittelbeständigkeit und mit
der Bleistifthärte 2H.
- 20
- 6) 400 Teile eines Epoxydharzes aus Epichlorhydrin und
Bisphenol A mit einem Epoxy-Äquivalent 875 - 975, 200
Teile des im Beispiel 1 verwendeten Polyurethans, 10 Teile
des im Beispiel 5 verwendeten Verlaufmittels und 390 Teile
25 TiO₂-R-85 werden gemäß Beispiel 1 verarbeitet. Das so
erhaltene Material wird mit einer elektrostatischen Pistole
auf ein entfettetes Stahlblech aufgebracht und 30 Minuten
bei 200°C eingebrannt. Man erhält einen 50 µm dicken Lack-
film mit gutem Verlauf, mit einem Glanz von 81 %, einer
30 Elastizität von 7,2 mm bei der Erichsen-Tiefung, direkter
Schlagfestigkeit von 160 und indirekter Schlagfestigkeit
von 150, einer Bleistifthärte 2H und einer guten Lösungs-
mittelbeständigkeit.
- 35
- 7) 400 Teile des im Beispiel 6 verwendeten Epoxydharzes,
170 Teile des im Beispiel 1 verwendeten Polyurethans,
30 Teile eines aus mehrwertigen Carbonsäuren und deren
Anhydriden aufgebauten Harzes (Additol VXL 1524 der Hoechst
AG) mit SZ von etwa 420 und einer Anhydridzahl von 270,

15 Teile des im Beispiel 5 verwendeten Verlaufmittels und
385 Teile TiO_2 -R-85 werden wie im Beispiel 1 beschrieben,
verarbeitet. Das so erhaltene Material wird mit einer elek-
trostatischen Pistole auf ein entfettetes Stahlblech aufge-
5 bracht und durch 30 minütiges Einbrennen bei 200°C gehär-
tet. Der so erhaltene $50\mu\text{m}$ dicke Lackfilm zeigt einen gu-
ten Verlauf, ist halbmatt, hat einen Glanz von 68 %, eine
Elastizität von 5,5 mm bei der Erichsen-Tiefung, eine direk-
te und indirekte Schlagfestigkeit von 120, eine Bleistift-
10 härte 3H und eine hervorragende Lösungsmittelbeständigkeit.

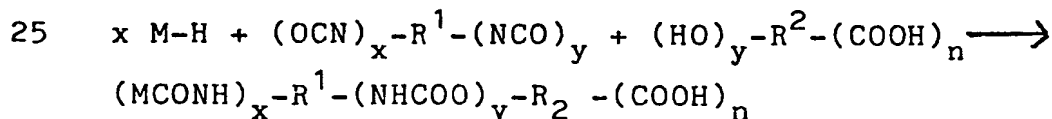
Patentansprüche:

1. Festes polymeres Bindemittel für wärmehärtende Pulver-
lacke, erhalten durch Kombination von A) einem carboxyl-
gruppenhaltigen Polyurethan-Präpolymeren, das aus Polyiso-
cyanaten, Hydroxycarbonsäuren und Verkappungsmitteln auf-
gebaut ist, 1 - 40 Gew.-% verkappte Isocyanatgruppen
5 enthält und eine Säurezahl von 1 - 200 hat, mit B) wenig-
stens einer homo- und/oder heterofunktionellen Verbindung,
die entweder Hydroxylgruppen enthält oder diese durch
Reaktion bilden kann, wobei die Verbindung B) in einer
10 solchen Menge zugegen ist, daß sich unter Einbrennbe-
dingungen vernetzte Produkte bilden.

2. Bindemittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man ein Präpolymere A), das zwischen 7 und 20 % ver-
15 kappte Isocyanatgruppen enthält, einsetzt.

3. Bindemittel gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man ein Präpolymere A) einsetzt, das eine
Säurezahl von 5 - 80 aufweist.
20

4. Bindemittel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1
bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man ein nach dem fol-
genden Formelschema



gebildetes Präpolymere A) verwendet, wobei
M-H eine ein aktives Wasserstoffatom enthaltende, zur
30 Reaktion mit einem Isocyanat befähigte Verbindung ist,
R¹ und R² gleiche oder verschiedene aliphatische,
cycloaliphatische oder aromatische Reste sind und
x, y und n gleiche oder verschiedene ganze Zahlen sind,
die auf jeden Fall über dem Nullwert liegen und je-
weils höchstens 15 und vorzugsweise 1 bis 10 sind,
deren Summe höchstens 30, vorzugsweise höchstens 15
beträgt.

5. Bindemittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polyurethan-Präpolymere eingesetzt wird, das in der Weise aufgebaut ist, daß die nicht verkappten Isocyanatgruppen des als Ausgangsmaterial verwendeten Polyisocyanats durch Hydroxylgruppen im wesentlichen kompensiert werden mit dem Ergebnis, daß sich wenigstens oligomere Produkte bilden, wobei der Restgehalt an nichtverkappten Isocyanatgruppen vorzugsweise nicht mehr als 0,5 Gew.-% freies NCO beträgt.
6. Bindemittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die homo- und/oder heterofunktionelle Verbindung Gruppen enthält, die ohne Bildung von flüchtigen Verbindungen mit Carboxylgruppen reagieren können.
7. Wärmehärtender Pulverlack, dadurch gekennzeichnet, daß dieser wenigstens ein Bindemittel gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 6 enthält.
8. Pulverlacke nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Zusatzstoffe noch wenigstens ein aromatisches Diketone enthalten, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 3, insbesondere 0,2 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel.
9. Mit einem wärmehärtenden Pulverlackmittel gemäß Anspruch 7 oder 8 lackierter Metallgegenstand.
10. Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen auf Metallsubstraten, dadurch gekennzeichnet, daß ein Pulverlack nach Anspruch 7 oder 8 auf ein Metallsubstrat aufgebracht und bei Temperaturen über 100°C, vorzugsweise bei 140 - 220°C eingebrannt wird.

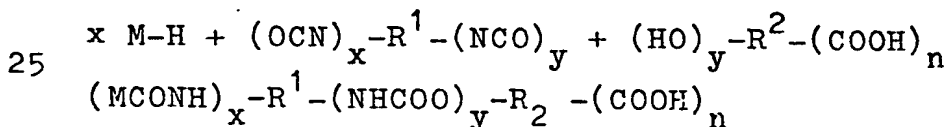
Patentansprüche für Österreich:

1. Verfahren zur Herstellung eines festen polymeren Bindemittels für wärmehärtende Pulverlacke, dadurch gekennzeichnet, daß man A) ein carboxylgruppenhaltiges Polyurethan-Präpolymeres, das aus Polyisocyanaten, Hydroxycarbonsäuren und
5 Verkappungsmitteln aufgebaut ist, 1 - 40 Gew.-% verkappte Isocyanatgruppen enthält und eine Säurezahl von 1 - 200 hat, mit B) wenigstens einer homo- und/oder heterofunktionellen Verbindung, die entweder Hydroxylgruppen enthält oder diese durch Reaktion bilden kann, kombiniert, wobei die Verbindung
10 B) in einer solchen Menge zugegen ist, daß sich unter Einbrennbedingungen vernetzte Produkte bilden.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Präpolymeres A), das zwischen 7 und 20 % ver-
15 kappte Isocyanatgruppen enthält, einsetzt.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Präpolymeres A) einsetzt, das eine Säurezahl von 5 - 80 aufweist.
20

4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man ein nach dem folgenden Formelschema



gebildetes Präpolymeres A) verwendet, wobei M-H eine ein aktives Wasserstoffatom enthaltende, zur
30 Reaktion mit einem Isocyanat befähigte Verbindung ist, R¹ und R² gleiche oder verschiedene aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Reste sind und x, y und n gleiche oder verschiedene ganze Zahlen von 1 bis 15, vorzugsweise von 1 bis 10 sind, deren Summe höchstens 30, vorzugsweise höchstens 15 beträgt.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polyurethan-Präpolymeres eingesetzt wird, das in der Weise aufgebaut ist, daß die nicht verkappten Isocyanatgruppen des als Ausgangsmaterial
5 verwendeten Polyisocyanats durch Hydroxylgruppen im wesentlichen kompensiert werden mit dem Ergebnis, daß sich wenigstens oligomere Produkte bilden, wobei der Restgehalt an nichtverkappten Isocyanatgruppen vorzugsweise nicht mehr als 0,5 Gew.-% freies NCO beträgt.
- 10 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die homo- und/oder heterofunktionelle Verbindung Gruppen enthält, die ohne Bildung von flüchtigen Verbindungen mit Carboxylgruppen reagieren
15 können.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß noch wenigstens ein aromatisches Diketon mitverwendet wird, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 3, insbeson-
20 dere 0,2 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel.
8. Verwendung eines Bindemittels gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von wärmehärtenden Pulverlacken.
- 25 9. Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen auf Metallsubstraten, dadurch gekennzeichnet, daß ein Pulverlack, der ein Bindemittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 enthält, auf ein Metallsubstrat aufgebracht und bei
30 Temperaturen über 100°C, vorzugsweise bei 140 - 220°C eingebrannt wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0056167
Muster der Anmeldung
EP 81 11 3861

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.) |
|--|---|-------------------|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | betrifft Anspruch | |
| EX | <u>DE - A - 2 708 611 (HOECHST)</u> * Seiten 1,2; Patentansprüche 1-3; Seite 5; Absätze 2,4; Seite 7; Beispiel 1; Seite 8, Absatz 2; Seite 12, Beispiel 2 * | 1-7 | C 08 G 18/80 C 09 D 3/72 B 05 D 7/14 C 08 G 18/58 |
| | -- | | |
| A | <u>EP - A - 0 017 215 (VIANOVA KUNST- HARZ)</u> * Seiten 1,2; Patentansprüche 1-5; Seite 4, Zeile 33 - Seite 5, Zeile 12; Seite 6, Zeilen 7-23 | 1-6 | |
| | ---- | | |
| | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) |
| | | | C 08 G C 09 D |
| | | | KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE |
| | | | X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: mündliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument |
| <input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt. | | | & Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |
| Recherchenort | Abschlußdatum der Recherche | Prüfer | |
| Haag | 19-04-1982 | VAN FUYMERGECQ | |